

SO₂로부터 원소 황 회수를 위한 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매반응연구

김봉석 · 이종대 · 박노국 · 류시옥 · 이태진[†] · 김재창*

영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실

712-749 경북 경산시 대동 214-1

*경북대학교 화학공학과

702-701 대구시 북구 산격동 1370

(2003년 5월 21일 접수, 2003년 7월 31일 채택)

A Study of Ce_{1-x}Zr_xO₂ Catalytic Reaction for the Recovery of Elemental Sulfur from SO₂

Bong-Suk Kim, Jong-Dae Lee, No-Kuk Park, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee[†] and Jae-Chang Kim*

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University,

214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-Dong, Buk-Gu, Daegu 702-701, Korea

(Received 21 May 2003; accepted 31 July 2003)

요 약

Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매상에서 CO에 의한 SO₂의 촉매환원으로부터 원소 황 회수 반응에 대하여 연구하였다. Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매는 Ce/Zr 조성비를 x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0과 같이 조절하여 제조하였으며 반응온도(400-450 °C), 공간속도(10,000-70,000 h⁻¹) 변화에 따른 SO₂전환율과 원소 황(S)선택도를 조사하였다. Ce_{1-x}Zr_xO₂촉매의 최적반응온도는 425 °C 이었으며 공간속도 50,000 h⁻¹에서 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂와 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 촉매의 SO₂ 전환율이 93%, 원소 황 선택도 98%로 CeO₂, Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 촉매보다 반응성이 높았다. Ce_{1-x}Zr_xO₂촉매에 Zr의 첨가량이 증가할수록 CeO₂의 환원률이 증가되었으며, 이러한 결과는 산소 저장성이 우수한 CeO₂에 Zr를 첨가함으로써 산소이동성이 증가되었기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구에서는 Zr의 첨가로부터 Ce-based 촉매의 격자산소 환원과 비어있는 격자산소 자리의 재산화에 영향을 주어 redox 반응특성을 개선할 수 있음을 확인하였다.

Abstract – The catalytic reduction of SO₂ to elemental sulfur with CO over Ce_{1-x}Zr_xO₂ was studied. The Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts were prepared by changing the Ce/Zr mole ratio (x=1, 0.8, 0.5, 0.2, 0). The reactivity of Ce_{1-x}Zr_xO₂ in accordance with experimental conditions, such as reaction temperature (400-450 °C), space velocity (GHSV: 10,000-70,000 h⁻¹) were investigated. The conversion of SO₂ and the selectivity to elemental sulfur in the recovery of elemental sulfur from SO₂ using Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts were respectively about 93% and 98% at temperature about 425 °C, which were superior to other catalysts. It seems that the reactivity is influenced by the Ce/Zr mole ratio. From these results, it was concluded that the oxygen mobility of catalysts was increased with inserting the Zr. Because the reduction of lattice oxygen and reoxidation of Ce-based catalysts was improved by the adding Zr, it is possible to improve the redox characteristic.

Key words: DSRP, IGCC, Ce_{1-x}Zr_xO₂, Redox, Lattice Oxygen

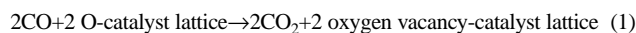
1. 서 론

차세대 대체에너지 기술중 하나인 석탄 가스화 복합 발전(IGCC) 시스템에 적용 가능한 고온 건식 탈황공정에서 황화된 탈황제를 산소분 위기에서 재생할 경우 약 20,000-30,000 ppm 정도의 SO₂가 발생한다 [1]. 생성된 SO₂를 정제과정 없이 대기 중에 방출할 경우 산성비를 유발시키며 대기오염으로 인한 생태계의 파괴와 같은 문제를 야기 시킬 수 있다.

SO₂를 제거하는 방법으로는 습식방법과 건식방법으로 나누어져 있으며 각기 다양한 방법이 개발되어 있다. 이미 산업에서 많이 이용되고 있는 습식 탈황 공정은 넓은 설치면적과 폐수 발생 및 고형폐기물의 발생 등과 같은 추가적인 환경오염 문제가 발생하여 이를 대체할 수 있는 건식탈황방법들이 개발되었다. 최근 개발되고 있는 건식 탈황방법은 H₂, CO, CH₄ 또는 석탄가스화에 의해 생성된 합성가스(H₂+CO)등 다양한 환원제를 이용하여 촉매상에서 SO₂ 환원에 의한 원소 황을 직접 회수하는 DSRP(Direct Sulfur Recovery Process) 공정이 연구되고 있다[2-5]. DSRP에서 생성된 원소 황은 저장 및 운송이 용이하며 추가적인 환경오염이 없을 뿐만 아니라 황산제조공업에서와 같이 황화원료로 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tjlee@yu.ac.kr

DSRP용 촉매로는 알루미늄에 전이금속(Cu, Fe, Mn, Cr, Pd, Ag, Ni 등)을 담지시킨 촉매가 많이 연구되고 있지만 Baglio 등은 대부분의 전이금속을 촉매로 사용한 반응에서 SO₂보다 인체에 더 유해한 COS가 발생한다고 보고 한 바 있다[6-8]. 최근에는 산소 저장성이 높은 cerium-based 촉매의 redox 반응특성을 이용하여 SO₂를 원소 황으로 회수하는 반응연구가 많이 진행되고 있다. Redox 반응기구는 식 (1)과 같이 CO와 촉매 격자산소의 반응으로부터 CO₂생성과 함께 촉매의 환원에 의한 촉매격자의 빈 산소자리를 만들며, 비어있는 격자산소 자리는 식 (2)와 같이 SO₂가 제공한 산소에 의해서 산화되어 격자산소가 다시 채워지면서 SO₂가 직접 원소 황으로 전환되는 반응이다. 즉 redox 반응기구에서는 비어있는 격자산소자리가 활성점으로 사용된다.



이들 redox 반응기구에 의한 SO₂를 직접 원소 황으로 전환하기 위하여 CeO₂에 Cu, Ni, Co 등을 첨가한 촉매가 연구되었으며, 이들 촉매를 이용하여 400-500 °C의 반응온도 조건과 50,000 h⁻¹이상의 공간속도에서 반응성이 우수한 것으로 알려져 있다[9-10]. 결국 cerium이 주성분인 금속산화물 촉매의 redox 특성은 촉매표면 또는 격자의 산화 및 환원 특성에 따라서 결정된다고 볼 수 있다.

CeO₂에 Zr를 첨가할 경우 격자산소의 이동성이 증가하는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서는 Ce와 Zr를 주성분으로 복합금속산화물에서 Ce/Zr 몰비를 변화시켜 Zr의 함량에 따른 Ce-based 촉매의 산화 및 환원특성을 조사하고, redox 반응특성으로부터 SO₂를 원소 황으로 전환시키기 위한 온도, 공간속도 그리고 Ce/Zr 함량비의 최적조건을 조사하였다.

2. 실험

2-1. Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매 제조

Ce_{1-x}Zr_xO₂ 복합금속산화물 촉매는 citric complexation 방법으로 제조하였다. Ce와 Zr의 몰비에 따른 반응성을 조사하기 위해 Zr의 함량비를 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0으로 조절하였으며, Ce와 Zr의 몰비에 따라 전구체(precursor)인 cerium nitrate hexahydrate [Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich Chem.]와 zirconium nitrate oxide dihydrate [ZrO(NO₃)₂·2H₂O, Kanto Chem.]를 citric acid [C₃H₄(OH)(COOH)₃·H₂O, Ducksan Chem.]와 함께 증류수에 충분히 녹인 후 rotary vacuum evaporator에서 80 °C에서 2시간동안 혼합하고 dehydration하였으며 투명하게 남은 점액을 100 °C에서 24 시간동안 건조하여 solid foams을 얻었다. 건조된 전구체를 전기로에 넣고 600 °C에서 4시간동안 소성시켜 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 복합금속산화물 촉매를 제조하였다.

제조된 촉매들의 표면특성을 조사하기 위하여 XRD(D/MAX-2500, Rigaku)와 BET(ASAP 2010, Micromeritics)를 이용하여 결정구조를 분석하고 표면적을 측정하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

촉매반응실험을 위하여 촉매를 내경이 1/2 inch 석영관의 중심부분에 0.2-0.4 g정도 충전하였으며 촉매입자의 크기는 150 μm이하였고 반응기의 온도조절은 전기로와 온도제어기를 사용하여 조절하였다. 반응물인 SO₂와 CO가스의 유량은 보정된 mass flow controller(Brooks MFC 5850E)를 사용하여 CO/SO₂ 몰비를 2.0으로 조절하여 총 유량을 100-200 ml/min으로 하였다. 반응기 출구부분에는 생성된 원소 황을 포집할 수 있도록 황-트랩을 장착하였으며 기체상태의 반응물과 생성물은 열전도도검출기(TCD: thermal conductivity detector)가 장착된 기체크로마토그래프(gas-chromatograph)를 온-라인으로 연결하여 분석하였다. Ce/Zr

의 함량비를 변화시킨 Ce_{1-x}Zr_xO₂촉매에 대하여 반응온도를 400-450 °C, 공간속도(GHSV)를 10,000-70,000 h⁻¹로 변화시키면서 SO₂의 redox 반응에 의한 전하율과 원소 황 선택도를 조사하였다. SO₂ 전환율과 원소 황 선택도는 식 (3)과 식 (4)와 같이 정의하였다.

$$\text{SO}_2 \text{ conversion} = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{in}} - [\text{SO}_2]_{\text{out}}}{[\text{SO}_2]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Sulfur selectivity} = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{in}} - [\text{SO}_2]_{\text{out}} - [\text{COS}]_{\text{out}}}{[\text{SO}_2]_{\text{in}} - [\text{SO}_2]_{\text{out}}} \times 100 \quad (4)$$

2-3. TPR/산화 실험

촉매의 redox 반응특성으로 산화 및 환원특성을 각각 CO-TPR (temperature programmed reduction)과 SO₂-산화실험으로 조사하였다. TPR/산화 실험은 Cahn-Balance를 이용하여 산화 및 환원에 의한 촉매의 무게변화로부터 산화/환원 정도를 분석하였다. TPR 실험은 CO분위기에서 반응기 온도를 상온에서 800 °C까지 6 °C/min의 속도로 승온하여 온도에 대한 무게감소로부터 촉매의 환원온도와 환원정도를 측정하였다. 이 때 4 vol% CO(balance N₂)를 50 ml/min의 유속으로 흘려주었다. 산화실험은 SO₂ 분위기에서 반응기 온도를 425 °C로 고정된 후 무게증가로부터 촉매의 산화속도와 산화정도를 측정하였다. 이 때 2 vol% SO₂(balance N₂)를 50 ml/min의 유속으로 흘려주었다. 실험전 Cahn-Balance bowl에 촉매를 0.1 g정도 넣고 250 °C에서 2시간동안 N₂ 분위기에서 전처리 하였다.

환원정도는 CeO₂의 이론적인 환원량에 대한 환원반응에 의한 실제무게감소량을 백분율로 계산하였으며 식 (5)와 같이 정의하였다. 그리고 산화정도는 환원시킨 촉매(W₀)에 대하여 산화반응 후 촉매의 무게(W)를 백분율로 계산한 값으로 식 (6)과 같이 나타내었다.

$$\text{환원정도(degree of reduction)} = \frac{\text{무게감소량}}{\text{CeO}_2 \text{ 함량} \times \frac{\text{O}_2 \text{ 분자량}}{\text{CeO}_2 \text{ 분자량}}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{산화정도(degree of oxidation)} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (6)$$

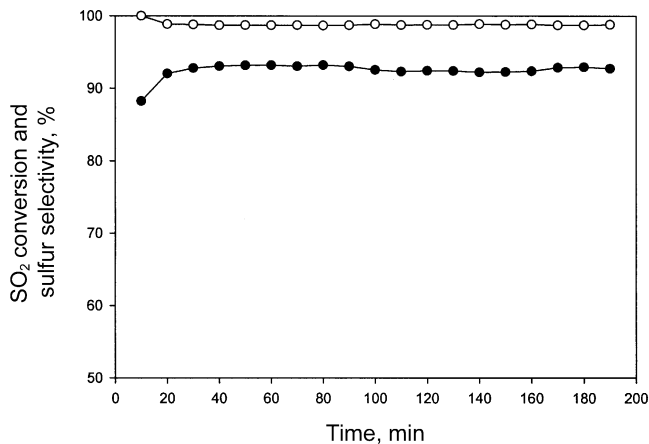
3. 결과 및 고찰

3-1. Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 온도에 대한 반응성

Ce/Zr의 함량비를 변화시켜 제조한 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매를 사용하여 환원제인 CO와 반응물 SO₂를 화학반응양론비(CO/SO₂=2.0)로 혼합하고 공간속도(GHSV) 30,000 h⁻¹에서 반응실험을 수행하였다. 각각의 촉매에 대하여 반응온도 400, 425, 450 °C에서 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. 반응온도 400 °C에서 모든 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 SO₂ 전환율이 10%이하로 매우 낮았으며 425 °C에서는 순수한 CeO₂는 SO₂ 전환율이 20%이하로 낮았으나 Zr의 함량비가 0.2, 0.5인 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂과 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 촉매는 SO₂ 전환율이 약 93%정도로 아주 높았다. 반면 Zr의 함량비가 0.8인 촉매에서는 SO₂ 전환율은 40%정도로 반응성이 낮았다. 450 °C에서 CeO₂ 촉매에서의 SO₂ 전환율은 68%정도로, 온도 증가에 따라 점차 전환율이 증가되었다. ZrO₂를 제외한 각각의 촉매들은 반응온도가 높아짐에 따라 SO₂ 전환율이 증가되었으며 특히, 동일한 반응온도에서 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 Zr 함량비가 0.2, 0.5인 촉매에서의 전환율이 더 높았다. 순수한 CeO₂에 Zr이 첨가됨에 따라 반응성이 향상되었지만 활성을 가진 Ce보다 Zr 첨가량이 더 크게 증가함에 따라 SO₂ 전환율은 낮아지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 적당량의 Zr이 Ce-based 촉매에 첨가되어 격자산소의 이동성(oxygen mobility)에 영향을 주어 SO₂ 전환율이 증가되며, Zr이 더 많이 첨가되면 상대적으로 촉매 활성을 가진 Ce의 함량이 줄어들기 때문에 오히려 SO₂환원반응의 활성이 저하됨을

Table 1. Effect of reaction temperature on the SO₂ conversion and the sulfur selectivity of Ce_{1-x}Zr_xO₂

Catalysts	BET surface area (m ² /g)	Reaction temperature (°C)					
		400		425		450	
		Conv.(%)	Selec.(%)	Conv.(%)	Selec.(%)	Conv.(%)	Selec.(%)
CeO ₂	10.6	1.4	100	16.6	100	68.5	97.9
Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂	27.3	3.6	100	92.7	98.8	93.5	98.4
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	55.9	2.7	100	92.6	98.7	93.3	98.4
Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂	56.2	3.7	100	39.1	97.5	91.0	98.5
ZrO ₂	39.6	0.1	100	0.1	100	0.8	100

Fig. 1. Long-term stability on the SO₂ conversion and sulfur selectivity of the SO₂ reduction by CO over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst (425 °C, 30,000 h⁻¹ (GHSV)), (●: conversion, ○: selectivity).

시사하고 있다. 한편 Zr첨가에 따른 촉매의 표면적 변화와 SO₂ 전환율과 상관관계를 비교하였으나 Zr함량이 증가할수록 촉매의 표면적이 27.3, 55.9, 56.2 m²/g으로 증가하였으나 SO₂ 전환율의 변화 정도와는 일치하지 않았다.

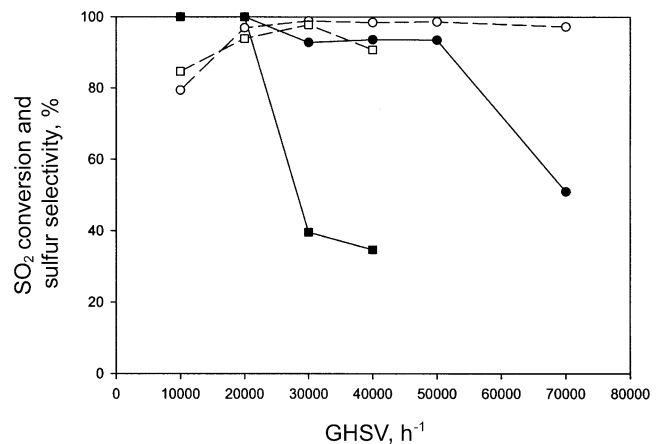
이상의 결과로 볼 때 SO₂ 환원을 위한 촉매반응의 활성은 CeO₂의 함량, Zr첨가에 따른 격자산소의 이동성이 촉매활성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

전환율이 가장 높았던 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매를 이용하여 반응 온도 425 °C에서 200 min 동안 SO₂ 전환율과 원소 황의 선택도를 Fig. 1에 나타내었다. 425 °C에서 SO₂ 전환율이 93% 정도로 높게 유지되었으며 원소 황의 선택도 역시 98% 이상으로 아주 높게 유지되었다. CO에 의한 SO₂ 환원반응을 200 min 동안 진행하였으며 비활성화는 관찰되지 않았고 부반응으로 미량의 COS가 생성되었다. COS 생성의 경우 redox 반응 기구로는 이론적으로 생성될 수 없으나 생성된 원소 황(S)이 반응물인 CO와 반응하여 COS가 생성하는 것으로 판단된다.

반응 전·후로 촉매의 물성변화에 대해서 알아보기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 반응 전·후의 XRD 분석 결과로 반응 전·후로 결정구조의 변화를 관찰할 수는 없었다.

3.2. 공간속도 변화에 따른 반응특성

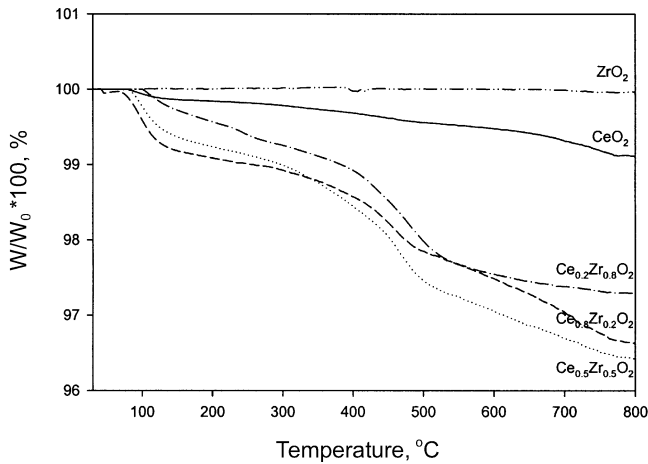
Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 두 촉매를 사용하여 공간속도에 따른 CO에 의한 SO₂ 환원반응성을 조사하였다. 반응 온도는 425 °C, 반응물은 화학 반응양분비(CO/SO₂=2.0)로 고정하고 공간속도(GHSV)만 10,000-70,000 h⁻¹로 변화시켜 실험을 수행하였으며, 실험 결과로 SO₂ 전환율과 원소 황 선택도를 각각 Fig. 2에 나타내었다. 두 촉매 모두 공간속도가 10,000, 20,000 h⁻¹에서는 SO₂ 전환율이 100%이었지만, 30,000, 40,000 h⁻¹에서 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 촉매는 SO₂ 전환율이 40% 이하로 급격히 감소한 반면에 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매는 50,000 h⁻¹까지 SO₂ 전환율이 90% 이상으로 유지되

Fig. 2. Effect of space velocity on the SO₂ conversion and sulfur selectivity of the SO₂ reduction by CO over Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ catalysts (425 °C, (filled symbols: conversion, open symbols: selectivity)), (●: Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, ■: Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂).

었다. 공간속도 변화에 따른 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매의 원소 황 선택도는 공간속도 10,000 h⁻¹일 때는 80% 정도였으나 20,000-70,000 h⁻¹까지 95% 이상으로 유지되었다. Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 촉매의 원소 황 선택도는 공간속도 30,000 h⁻¹에서 95% 정도로 최대 값을 나타내었지만 30,000 h⁻¹ 이하 또는 이상의 공간속도에서는 상대적으로 낮은 원소 황 선택도를 나타내었다. 공간속도에 따른 CO에 의한 SO₂ 환원반응에서 SO₂ 전환율과 원소 황 선택도를 기준으로 조사한 결과 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 촉매가 공간속도 50,000 h⁻¹ 정도까지 반응성이 높게 유지되었다. 즉, Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매에서 Zr의 함량이 증가할수록 높은 공간속도 범위에서는 반응활성이 저하됨을 확인할 수 있었다.

3.3. Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 환원 특성

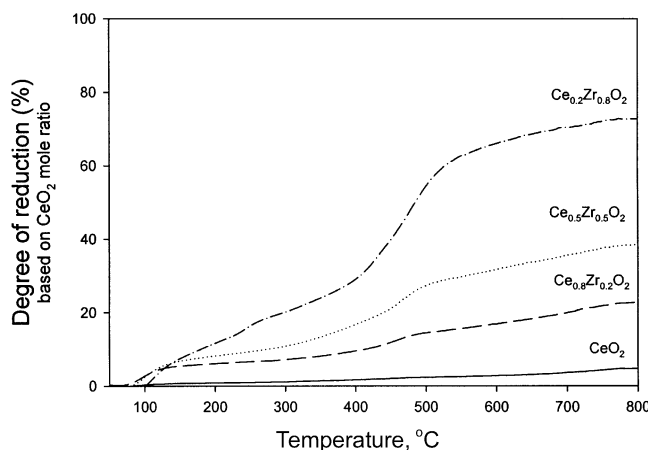
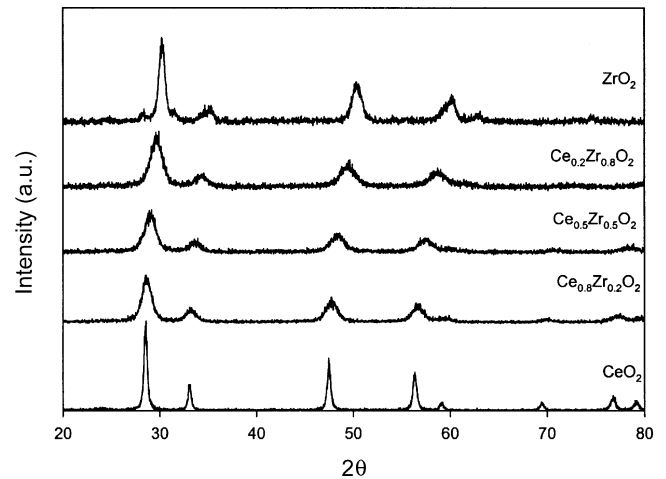
Ce-based 촉매의 redox 반응 기구에서 활성점은 비어있는 격자산소자리라고 앞서 제시한 바 있다. 촉매의 격자산소는 환원제인 CO에 의해서 환원되어 비어있는 산소자리가 만들어지며 비어있는 산소자리에 SO₂의 산소가 제공되어 촉매격자는 재산화되며 SO₂는 환원되어 원소 황이 생성되는 반응 기구이다. 즉 CO에 의해 만들어지는 비어있는 격자산소자리가 많을수록 촉매활성은 증가된다. 본 연구에서 제조한 Ce-based 촉매인 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 CO에 의한 환원특성을 조사하기 위하여 TPR 실험을 수행하였다. 순수한 CeO₂와 Zr의 함량을 조절하여 첨가한 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 그리고 순수한 ZrO₂ 촉매를 승온환원시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 CeO₂ 촉매는 약 100 °C에서부터 매우 천천히 환원에 의한 무게감소가 진행되어 800 °C에서 초기무게의 0.8% 정도만 감소되었다. ZrO₂는 800 °C까지 거의 무게감소가 관찰되지 않았는데, 환원이 전혀 일어나지 않은 것으로 판단된다. 순수한 CeO₂와 ZrO₂ 촉매를 제외한 나머지 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매는 100 °C 부근에서 천천히 무게감소가 시작되어 425 °C 부근에서 급격하게 무게감소

Fig. 3. TPR profiles of Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts.

가 관찰되었다. 100 °C 부근에서부터 천천히 무게감소가 진행되는 것은 CO에 의한 촉매표면 산소의 환원에 의한 것이며, 425 °C에서 급격하게 일어난 무게감소는 촉매격자산소의 환원이 진행된 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 반응온도에 따른 SO₂ 환원 전환율이 425 °C 정도에서 최대값을 가지는 것과 무관하지 않으며 Ce-based 촉매를 이용한 SO₂ 환원반응이 redox 반응기구에 의해서 일어남을 재확인시켜주는 결과라 하겠다.

촉매의 조성이 CeO₂인 촉매의 환원이 상대적으로 매우 적게 일어났는데 비하여 ZrO₂가 전혀 환원되지 않았는데도 불구하고 Zr이 첨가된 촉매들은 환원이 잘 진행되었다. Zr의 첨가량에 따른 CeO₂의 환원정도를 관찰하기 위하여 TPR 실험에서 측정된 무게감소량을 CeO₂의 함량을 기준으로 이론적으로 환원에 의한 무게감소에 대하여 실제무게감소량을 계산하여 각 촉매의 환원정도를 Fig. 4에 나타내었다. Zr의 첨가에 따른 촉매의 환원정도를 비교한 결과 Zr의 함량이 가장 많은 Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ 촉매의 환원율이 가장 높았다. 이러한 결과는 Zr의 첨가에 의해서 격자산소의 이동성이 증가되어 Ce-based 촉매의 격자산소 환원특성을 향상시켜주는 것으로 판단된다. Fornasiero 등[11-15]은 Ce-Zr mixed oxide에서 sub-lattice의 결정구조가 일그러짐에 의해 격자산소의 이동성이 증가하고 환원 분위기에서 촉매 표면의 격자산소뿐만 아니라 촉매 내부의 격자산소도 표면으로 이동하여 환원된다고 보고 한 바 있다.

결정구조의 일그러짐을 알아보기 위하여 제조된 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매로 XRD 분석을 수행하였으며 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Zr 첨가

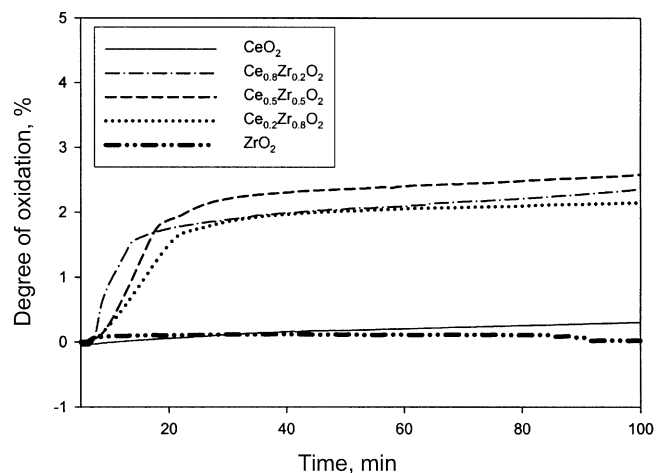
Fig. 4. Degree of reduction of Ce_{1-x}Zr_xO₂ based on CeO₂ mole ratio.Fig. 5. XRD patterns of Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts calcined at 600 °C.

량이 증가함에 따라 fluorite 구조의 입방정계가 정방정계로 바뀌는 것이 관찰되었다. 이는 Ce⁴⁺의 양이온 반경이 Zr⁴⁺ 양이온 반경보다 크기 때문에 Ce⁴⁺이 Zr⁴⁺으로 치환됨으로써 결정구조가 일그러지기 때문으로 알려져 있다[16].

즉, CeO₂ 단독으로 있을 때는 촉매표면 산소만이 환원되어 환원율이 낮은 것에 비해 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 복합금속산화물로 존재 할 때는 촉매 내부의 격자산소까지 환원되어 환원율이 높고 SO₂ 환원반응에 활성점으로 작용하는 비어있는 격자산소자리가 많을수록 반응성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

3-4. Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 SO₂에 의한 산화 특성

Redox 반응기구에서 격자산소가 환원되어 생긴 빈 격자산소 자리에 SO₂의 산소를 공급하여 산화되는 특성을 조사하였다. CO를 이용하여 425 °C에서 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매를 5시간동안 환원시켜 빈격자산소 자리를 만든 후 2 vol% SO₂를 50 ml/min의 유속으로 흘려 촉매를 산화시켰다. 환원된 촉매의 SO₂에 의한 산화로부터 촉매의 무게 증가곡선을 Fig. 6에 나타내었다. CeO₂ 촉매와 ZrO₂는 환원된 정도가 적었기 때문에 산화에 의한 무게증가가 거의 없었다. 그러나 CeO₂에 Zr를 첨가한 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매는 모두 산화반응 후 10-15 min 지난 후 평형에 도달하는 정도로 반응속도가 빠른 것으로 나타났다. 본 연구의 실험과정에서 환원된 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 촉매의 산화가 공기분위기의 상온에서조차도 진행됨을 확인하였다.

Fig. 6. Degree of oxidation of Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts.

촉매의 산화속도는 Ce의 함량이 높은 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2 > Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2 > Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ 의 순으로 빠르게 나타났다. 즉 촉매의 환원된 양이 많으면 많을수록 촉매활성이 높은 것으로 나타났으며 Zr의 함량에 역순인 것으로 나타났다. 이러한 결과로 촉매의 산화속도는 Zr의 함량보다는 오히려 Ce의 함량에 의존한다고 볼 수 있다. 결론적으로 CeO_2 의 산소 저장성이 redox 반응기구의 반응활성을 결정하며 Zr는 격자산소의 이동성을 향상시켜주는 역할을 하는 것으로 확인된다.

본 연구에서 조사한 촉매의 산화 및 환원특성을 비교하면 환원은 비교적 높은 온도인 425 °C 정도에서 진행되며 산화는 상온에서조차도 일어나며 SO_2 환원을 위한 최적 반응온도인 425 °C에서는 아주 빠르게 진행되었다. 촉매의 산화와 환원의 온도차는 반응에 필요한 활성화 에너지의 차이라고 할 수 있으며 산화에 비하여 환원에 필요한 활성화 에너지가 높을 경우 상대적으로 산화가 쉽게 일어나며 환원된 촉매의 SO_2 환원력이 강하며 SO_2 환원으로부터 원소 황의 생성이 유리할 것이다. 즉 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매의 redox 반응특성에서 촉매의 산화 및 환원정도가 전체반응에 많은 영향을 미침을 알 수 있다.

4. 결 론

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 복합금속산화물 촉매를 이용하여 CO에 의한 SO_2 환원반응에서 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 425 °C 반응온도에서 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 가 SO_2 전환율이 93%로 높은 반응성을 얻었다.

(2) $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 촉매를 425 °C에서 공간속도 변화에 따른 반응성 실험결과 공간속도가 20,000-50,000 h⁻¹에서 약 93%의 SO_2 전환율, 95% 이상의 원소 황 선택도를 나타내며 높은 반응활성을 보였다.

(3) CO에 의한 TPR 실험결과 CeO_2 단독으로 존재할 때 보다 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 복합금속산화물로 존재할 경우 Ce^{4+} 환원률 및 산소이동성이 증가하는 것으로 나타났다.

(4) 환원된 $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 촉매의 산화는 상온에서부터 일어나며 산화속도가 매우 빠른 것으로 나타났는데 SO_2 의 환원반응은 격자산소의 환원정도가 반응성을 결정하는 중요한 변수인 것으로 조사되었다.

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ 복합금속산화물 촉매는 Zr 첨가에 따라 결정구조의 일그러짐에 따라 촉매표면의 격자산소뿐만 아니라 촉매 내부의 격자산소도 환원이 가능하며 환원된 빈 산소자리는 SO_2 를 환원시켜 원소 황으로 전환하는 활성점 역할을 하는 것으로 나타났으며 반응활성은 빈 격자산소 자리의 빈도이며 Zr의 함량이 증가함에 따라 CeO_2 의 환원율이 증가하는 것으로 나타났다. CeO_2 의 함량과 Zr의 첨가량을 적절히 조절함으로써 SO_2 환원반응에 대한 최대 효율을 가지는 촉매를 제조할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ 및 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 촉매를 SO_2 를 환원시켜 원소 황으로 전환시키기 위한 최적 촉매로 선정하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업에 의해 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, T. J., Park, N. K., Kim, J. H., Kim, K. S., Park, Y. W. and Yi, K. K., "Removal of H₂S by Zinc-Based Sorbents from High Temperature

- Coal-Derived Gases," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(4), 435-442(1996).
2. Doumani, T. F., Deery, R. F. and Bradley, W. E., "Recovery of Sulfur from Sulfur Dioxide in Waste Gases," *Ind. Eng. Chem.*, **36**(4), 329-332(1944).
3. Khalafalla, S. E., Foerster, E. F. and Hass, L. A., "Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide on Iron-Alumina Bifunctional Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **10**(2), 133-137(1971).
4. Park, J. H. and Han, J. D., "The Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur over Supported Cobalt Catalysis," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(8), 1129-1135(1999).
5. Sarlis, J. and Berk, D., "Reduction of Sulfur Dioxide with Methane over Activated Alumina," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(10), 1951-1954(1988).
6. Lepsoe, R., "Chemistry of Sulfur Dioxide Reduction," *Ind. Eng. Chem.*, **30**(1), 92-100(1938).
7. Lepsoe, R., "Chemistry of Sulfur Dioxide Reduction, Kinetics," *Ind. Eng. Chem.*, **32**(7), 910-918(1940).
8. Bagllo, J. A., "Lanthanum Oxysulfide as a Catalyst for the Oxidation of CO and COS by SO_2 ," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**(1), 38-41(1982).
9. Liu, W., Sarofim, A. F. and Flyzani-Stephanopoulos, M., "Reduction of Sulfur Dioxide by Carbon Monoxide to Elemental Sulfur over Composite Oxide Catalysts," *Appl. Catal. B*, **4**, 167-186(1994).
10. Liu, W. and Flytzeni-Stephanopoulos, M., *Environmental Catalysis*, ed. J. N. Armor, ACS Symposium Series 552, Am. Chem. Soc., Washington, D. C, 375(1994).
11. Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kapar, J., Sergio, V., Gubitosa, G., Ferrero, A. and Graziani, M., "Modification of the Redox Behaviour of CeO_2 Induced by Structural Doping with ZrO_2 ," *J. Catal.*, **164**, 173-183(1996).
12. Trovarelli, A., Zamar, F., Llorca, J., De Leitenburg, C., Dolcetti, G. and Kiss, J. T., "Nanophase Fluorite-Structured CeO_2 - ZrO_2 Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling," *J. Catal.*, **169**, 490-502(1997).
13. Kozlov, A. I., Kim, D. H., Yezerets, A., Andersen, P., Kung, H. and Kung, M., "Effect of Preparation Method and Redox Treatment on the Reducibility and Structure of Supported Ceria-Zirconia Mixed Oxide," *J. Catal.*, **209**, 417-426(2002).
14. Fornasiero, P., Di Monte, R., Rango, R. G., Kapar, J., Meriani, S., Trovarelli, A. and Graziani, M., "Rh-Loaded CeO_2 - ZrO_2 Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties," *J. Catal.*, **151**, 168-177(1995).
15. Seo, E. S., Park, N. K., Chang, W. C., Lee, T. J. and Lee, B. G., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate by $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ Catalysts," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(3), 241-246(2002).
16. Otsuka, K., Wang, Y. and Nakanura, M., "Direct Conversion of Methane to Synthesis Gas Through Gas-Solid Reaction Using CeO_2 - ZrO_2 Solid Solution at Moderate Temperature," *Appl. Catal. A*, **183**, 317-324(1999).